

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>C11D 3/00, 3/37</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/23714</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Juni 1998 (04.06.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/06448 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. November 1997 (19.11.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 49 288.2      28. November 1996 (28.11.96)    DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MEINE, Georg [DE/DE]; Hofstadt 4, D-40822 Mettmann (DE). MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE). SCHIEFERSTEIN, Ludwig [DE/DE]; Damaskenstrasse 8a, D-40882 Ratingen (DE). BIRNBRICH, Paul [DE/DE]; Untenitter 3, D-42719 Solingen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SOIL-RELEASING POLYMERS FOR COTTON TEXTILES <b>(54) Bezeichnung:</b> BAUMWOLLAKTIVE SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE POLYMERE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention has the aim of improving the cleaning performance of detergents in washing cotton or cotton-containing textiles. This is done essentially by adding a water-soluble, nitrogen-containing soil-releasing polymer to the detergents.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch das Einarbeiten eines wasserlöslichen stickstoffhaltigen schmutzablösevermögendem Polymers.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### **„Baumwollaktive schmutzablösevermögende Polymere“**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter schmutzablösevermögender Polymere zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, insbesondere solcher, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, sowie Waschmittel, welche derartige schmutzablösevermögende Polymere enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder

Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln sind in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2-4</sub>-Glykol-Einheiten hergestellt.

Die aus diesem umfangreichen Stand der Technik bekannten Polymere weisen den Nachteil auf, daß sie bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so daß ein Bedarf nach bei fettigen Anschmutzungen auf derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Polymeren besteht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Verwendung von bestimmten Polymeren gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung wasserlöslicher stickstoffhaltiger schmutzablösevermögender Polymere zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus derartigem baumwollaktivem stickstoffhaltigem schmutzablösevermögendem Polymer mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

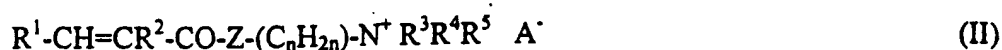
Unter dem Begriff „wasserlöslich“ soll eine Löslichkeit von mindestens 0,001 g, vorzugsweise mindestens 0,01 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 7 verstanden werden. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

Stickstoffhaltige schmutzablösevermögende Polymere können entweder neutral oder kationisch geladen sein, wobei insbesondere die kationischen Polymere bevorzugt zur Verstärkung der Reinigungsleistung beim Waschen von Textilien aus Baumwolle zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird die positive Ladung durch Quaternierung des Stickstoffs in das Polymer eingeführt. Entsprechend ladungsausgleichende Anionen sind zum Beispiel Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat und Hydrogencarbonat.

Zumindest anteilsweiser Ladungsausgleich kann durch im Polymer vorhandene Carboxylatgruppen bewirkt werden.

Zu den geeigneten stickstoffhaltigen schmutzablösevermögenden Polymeren gehören insbesondere solche, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

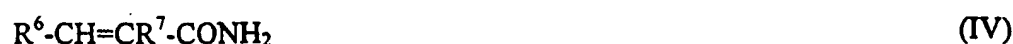
- (α) Monomeren mit tertiären Aminogruppen beziehungsweise quaternären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formeln (I) beziehungsweise (II),



in denen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z für eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 und  $A^-$  für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure stehen,

und

- (β) monomeren Carbonsäure(derivate)n der allgemeinen Formeln (III) beziehungsweise (IV),



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methylgruppen und  $R^8$  für Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Ammoniumion oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen stehen.

Zu den Monomeren (α) gehören zum Beispiel Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminoethylacrylamid, wenn Z eine NH-Gruppe bedeutet, oder Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylacrylat, wenn Z ein Sauerstoffatom ist.

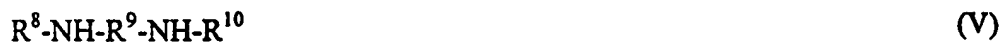
Vorteilhafterweise werden solche Monomere der Formel (I) oder (II) verwendet, die Derivate des Acrylamids oder Methacrylamids darstellen. Weiterhin bevorzugt sind solche

Monomeren der Formel (I) beziehungsweise (II), bei denen  $R^3$  und  $R^4$  beziehungsweise  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Methylgruppen sind.

Dimethylaminoethylmethacrylat ist ein ganz besonders bevorzugtes Monomer der Formel (I).

Zu den monomeren Carbonsäuren beziehungsweise Carbonsäurederivaten ( $\beta$ ) gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 2-Methyl-crotonsäure sowie deren Amide und  $C_{1-4}$ -Alkylester. Unter diesen werden bevorzugt Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure, und deren Amide beziehungsweise Ester eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Estern gehören solche von Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und insbesondere Isobutanol. Bevorzugt eingesetzte Salze der genannten Carbonsäuren sind das Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Aluminiumsalz. Besonders bevorzugt ist das Natriumsalz. Weiterhin können die Ammoniumsalze der Carbonsäuren eingesetzt werden, bei denen das Ammoniumion ein bis drei Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2-4 Kohlenstoffatomen tragen kann. Unter den Salzen sind solche mit unsubstituierten Ammoniumionen und Triethanolammoniumionen bevorzugt.

Brauchbar als stickstoffhaltige schmutzablösevermögende Polymere im Sinne der Erfindung sind auch Umsetzungsprodukte monomerer Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen, mit aliphatischen oder cycloaliphatischen sekundären Aminen der allgemeinen Formel (V),



in der  $R^9$  eine Gruppierung  $-C_nH_{2n}-(OC_nH_{2n})_p-$  mit  $n = 2-4$  und  $p = 1-30$ , und  $R^8$  sowie  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

Zu den polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den stickstoffhaltigen Polymeren eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethy-

lenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  und das zweite Monomer ein Diol  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ , das auch als polymeres Diol  $\text{H-(O-(CHR}_{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$  vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten  $\text{-O-(CHR}_{11}\text{)}_a\text{O-}$  als auch Polymerdioleinheiten  $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$  vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$  gehören solche, in denen  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und  $\text{R}^{11}$  unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind



solche der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{\text{II}}\text{-OH}$ , in der  $\text{R}^{\text{II}}$  die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000.

Gewünschtenfalls können die wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit stickstoffhaltigen schmutzablösevermögenden Polymeren verwendet.

Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, daß man das stickstoffhaltige Polymer einer waschmittelhaltigen Flotte separat zusetzt, oder das Polymer als Bestandteil des Waschmittels in die Flotte einbringt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel, das ein oben beschriebenes stickstoffhaltiges Polymer enthält.

Waschmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendendes stickstoffhaltiges Polymer enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem Soil-release Polymer wechselwirken. Vorzugsweise wird das stickstoffhaltige Polymer in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige Polymere mit den oben angegebenen Eigenschaften die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe synergistisch beeinflussen und daß umgekehrt die Wirkung des Soil-release Polymers durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe synergistisch verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei nichtionischen Tensiden, bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidiert Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, und bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, allerdings nicht oder nur wenig ausgeprägt bei Alkylbenzolsulfonaten, auf, weshalb der Einsatz dergenannter Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(G)_n-OR^{12}$ , in der  $R^{12}$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362

671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente  $(G)_n$  handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad  $n$  nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil  $R^{12}$  der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen  $R^{12}$ =Dodecyl und  $R^{12}$ =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Soil-release Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Solche Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise

durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

In einer weiteren Ausführungsform enthält ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer enthält, wasserlöslichen und/ oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Ein Mittel, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer enthält, enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in

denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt, in welchen das erfindungsgemäße Polymer enthalten ist.

Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2



können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der  $x$  eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Soil-release Polymer enthalten, eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere

Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäßen Polyester in der Regel gelöst oder in suspensierter Form vor.

Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispiels-

weise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus *Humicola lanuginosa*, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus *Bacillus*-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus *Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus *Rhizopus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Borsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus

der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann das ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthält, Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform eines derartigen Mittels, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Soil-release Polymer enthält, enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder

Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäßes beziehungsweise erfindungsgemäß hergestelltes Soil-release Polymer eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nicht-ionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein derartiges pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als Feinwaschmittel, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

### Beispiele

Ein Polymerisat aus 50 Gew.-Teilen Acrylamid und 50 Gew.-Teilen Dimethylaminoethylmethacrylat (P1), ein Polymerisat aus 70 Gew.-Teilen Acrylamid und 30 Gew.-Teilen Dimethylaminoethylmethacrylat (P2), ein Polymerisat aus Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Acrylsäure und Isobutylacrylat im Molverhältnis 1:1:2 (P3) und ein Polyamid, hergestellt durch Umsetzung eines Gemisches aus 25-30 Gew.-% Bernsteinsäure, 43-50 Gew.-% Glutarsäure und 25-30 Gew.-% Adipinsäure (Sokalan® DCS, Hersteller BASF) mit einem Polypropoxydiamin einer mittleren Molmasse von ca. 230 (Jeffamine® D 230, Hersteller DEA) im Verhältnis 1,05:1 (Säurezahl 13, Aminzahl 31) (P4) und zum Vergleich ein Polyester aus Terephthalsäure, Ethylenglykol und Polyethylenglykol (Velvetol® 251C, Hersteller Rhône-Poulenc) (V1) wurden in der in Tabelle 1 angegebenen Menge einem von schmutzablösevermögendem Polymer freien Waschmittel, enthaltend 4 Gew.-% Na-C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonat, 4 Gew.-% Na-C<sub>16/18</sub>-Alkylsulfat, 6 Gew.-% Niotensid (Gemisch ethoxylierter Fettalkohole), 1 Gew.-% Seife, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 6 Gew.-% Na-Polycarboxylat (Sokalan® CP 5), 20 Gew.-% Na-Perborat (Tetrahydrat), 6 Gew.-% TAED, 10 Gew.-% Na-Carbonat, 4 Gew.-% Na-Sulfat, 2 Gew.-% Na-Silikat, 1,2 Gew.-% Enzyme (Protease/Lipase/Cellulase) sowie auf 100 Gew.-% Wasser, zugegeben und die entstehenden Mischungen wurden auf ihre Waschleistung gegenüber fettigen Anschmutzungen getestet. Dazu wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten standardisierten Testanschmutzungen auf Baumwolle in einer Waschmaschine Miele® W913 im 1-Laugenprogramm zusammen mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche bei 40 °C gewaschen (Wasserhärte 16 °dH, Waschmitteldosierung 98 g). Die Testgewebe wurden anschließend getrocknet und ihre Sauberkeit wurde durch Remissionsmessung (bei 460 nm) bestimmt. Die Remissionswerte sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben. Man erkennt, daß die erfindungsgemäß verwendeten Polymere deutlich bessere Soil-release-Eigenschaften besitzen als das Polymer V1 des Standes der Technik.

Tabelle 1: Remissionswerte [%]

Mittel mit	A	B	C	D	E
P1 (0,16 Gew.-%)	48,9	31,2	n.b.	70,0	48,7
P2 (0,3 Gew.-%)	n.b.	34,2	30,7	n.b.	42,7
P3 (0,15 Gew.-%)	n.b.	34,5	29,6	n.b.	n.b.
P4 (1 Gew.-%)	n.b.	31,9	30,3	n.b.	n.b.
V1 (0,25 Gew.-%)	34,9	26,1	n.b.	67,8	40,1
V1 (0,5 Gew.-%)	48,5	24,9	29,2	68,6	42,6
-	46,4	28,8	29,5	67,5	39,0

Anschmutzungen: A Lippenstift

B schwarze Schuhcreme

C Creme Rouge

D Hautcreme, blau eingefärbt

E gebrauchtes Fahrradöl

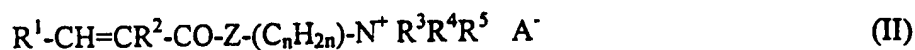
n.b.: nicht bestimmt



Patentansprüche

1. Verwendung wasserlöslicher stickstoffhaltiger schmutzablösevermögender Polymere zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.
2. Verwendung einer Kombination aus wasserlöslichem stickstoffhaltigem schmutzablösevermögendem Polymer mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögendem Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das stickstoffhaltige schmutzablösevermögende Polymer kationisch ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das stickstoffhaltige schmutzablösevermögende Polymer sich im wesentlichen zusammensetzt aus

(α) Monomeren mit tertiären Aminogruppen beziehungsweise quaternären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formeln (I) beziehungsweise (II),



in denen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z für eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 und  $A^-$  für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure stehen,

und

(β) monomeren Carbonsäure(derivate)n der allgemeinen Formeln (III) beziehungsweise (IV),



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methylgruppen und  $R^8$  für Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Ammoniumion oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen stehen.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer ( $\alpha$ ) ausgewählt wird aus Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminoethylacrylamid, wenn Z eine NH-Gruppe bedeutet, oder Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylacrylat, wenn Z ein Sauerstoffatom ist.
6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Monomeren der Formel (I) beziehungsweise (II)  $R^3$  und  $R^4$  beziehungsweise  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Methylgruppen sind.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren Carbonsäuren beziehungsweise Carbonsäurederivate ( $\beta$ ) ausgewählt werden aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 2-Methyl-crotonsäure sowie deren Amiden und  $C_{1-4}$ -Alkylestern.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren Carbonsäurederivate ( $\beta$ ) ausgewählt werden aus den Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Aluminiumsalzen.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das stickstoffhaltige schmutzablösevermögende Polymer ausgewählt wird aus den Umsetzungsprodukten monomerer Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen, mit aliphatischen oder cycloaliphatischen sekundären Aminen der allgemeinen Formel (V),
 
$$R^8-NH-R^9-NH-R^{10} \quad (V)$$
 in der  $R^9$  eine Gruppierung  $-C_nH_{2n}-(OC_nH_{2n})_p-$  mit  $n = 2-4$  und  $p = 1-30$ , und  $R^8$  sowie  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das polyesteraktive schmutzablösevermögende Polymer, das zusätzlich zu den stickstoffhaltigen Polymeren eingesetzt werden kann, aus den Copolyester aus Dicarbonsäuren,

beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure. Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol ausgewählt werden.

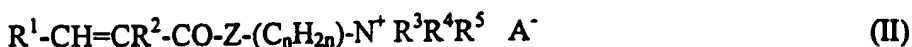
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die schmutzablösevermögenden Polyestern aus den Verbindungen ausgewählt werden, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  und das zweite Monomer ein Diol  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ , das auch als polymeres Diol  $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$  vorliegen kann, ist, in denen Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300 bedeutet.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten  $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$  als auch Polymerdioleinheiten  $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$  vorliegen, in denen das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10 beträgt.

13. Waschmittel, das ein stickstoffhaltiges Polymer enthält, welches sich im wesentlichen zusammensetzt aus

(α) Monomeren mit tertiären Aminogruppen beziehungsweise quaternären Ammonium

gruppen der allgemeinen Formeln (I) beziehungsweise (II),



in denen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z für eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 und  $\text{A}^-$  für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure stehen,

und

(β) monomeren Carbonsäure(derivate)n der allgemeinen Formeln (III) beziehungsweise (IV),



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methylgruppen und  $R^8$  für Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Ammoniumion oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen stehen.

14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es das stickstoffhaltige Polymer in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 97/06448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/00 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 104 227 A (UNILEVER NV) 14 April 1972 see claims 1-7; examples 1-14 ---	1
P, X	WO 97 42285 A (PROCTER & GAMBLE ; WATSON RANDALL ALAN (US); GOSSELINK EUGENE PAUL) 13 November 1997 see claims 1-7 ---	1
A	DE 43 13 085 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 27 October 1994 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1998

Date of mailing of the international search report

29/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2104227 A	14-04-72	AT 310333 B	15-08-73
		BE 771251 A	14-02-72
		CA 941709 A	12-02-74
		CH 565859 A	29-08-75
		DE 2139923 A	23-03-72
		GB 1354498 A	05-06-74
		NL 7110923 A, B	15-02-72
		SE 390421 B	20-12-76
		US 3749682 A	31-07-73
<hr/>			
WO 9742285 A	13-11-97	AU 2811097 A	26-11-97
<hr/>			
DE 4313085 A	27-10-94	WO 9424255 A	27-10-94
		EP 0701598 A	20-03-96
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06448

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/00 C11D3/37

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 104 227 A (UNILEVER NV) 14. April 1972 siehe Ansprüche 1-7; Beispiele 1-14	1
P, X	WO 97 42285 A (PROCTER & GAMBLE ; WATSON RANDALL ALAN (US); GOSSELINK EUGENE PAUL) 13. November 1997 siehe Ansprüche 1-7	1
A	DE 43 13 085 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 27. Oktober 1994	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stienon, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2104227 A	14-04-72	AT 310333 B	15-08-73
		BE 771251 A	14-02-72
		CA 941709 A	12-02-74
		CH 565859 A	29-08-75
		DE 2139923 A	23-03-72
		GB 1354498 A	05-06-74
		NL 7110923 A,B	15-02-72
		SE 390421 B	20-12-76
		US 3749682 A	31-07-73
WO 9742285 A	13-11-97	AU 2811097 A	26-11-97
DE 4313085 A	27-10-94	WO 9424255 A	27-10-94
		EP 0701598 A	20-03-96